

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

公開特許公報

昭53—61412

⑤Int. Cl.<sup>2</sup> 識別記号 ⑥日本分類 庁内整理番号 ④公開 昭和53年(1978)6月1日  
C 09 D 11/00 1 0 1 116 B 9 7267—27 発明の数 1  
B 41 J 3/00 103 K 0 7428—27 審査請求 未請求  
118 B 22 6865—46 (全 7 頁)

⑤インクジェット記録用インキ

②特 願 昭51—136017  
②出 願 昭51(1976)11月12日  
⑦発 明 者 溝口昭  
川崎市多摩区生田4896番地 松  
下技研株式会社内  
同 広森康孝  
川崎市多摩区生田4896番地 松  
下技研株式会社内  
同 牧島博  
横浜市鶴見区東寺尾5丁目8—  
16  
同 豊田常彦

⑦発 明 者 岡村憲昭  
横浜市旭区左近山1186—3 左  
近山団地8—3—302  
同 矢野博文  
鎌倉市台2—20—41 大日本塗  
料大船寮  
⑦出 願 人 松下電器産業株式会社  
門真市大字門真1006番地  
同 大日本塗料株式会社  
大阪市此花区西九条6丁目1番  
124号  
⑦代 理 人 弁理士 中村稔 外4名

明 細 書

1. 発明の名称 インクジェット記録用インキ
2. 特許請求の範囲
- (1) 脂肪族多価アルコールのアルキルエーテル類、  
脂肪族多価アルコールのアルキルエーテル・モ  
ノ酢酸エステル類、ヒドロキシ・アルキルホル  
ムアミド類、N・ビニル・2・ピロリドンオリ  
ゴマーからなる群から選ばれた少なくとも1種  
類の湿潤剤、水溶性染料および水を主成分とす  
るインキに酸素吸収剤を含有させたことを特徴  
とするインクジェット記録用インキ。
- (2) 酸素吸収剤は0.5～10 wt % の割合であ  
ることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載  
のインクジェット記録用インキ。
- (3) 湿潤剤5～40 wt %、水溶性染料0.1～  
10 wt %、酸素吸収剤0.5～10 wt %およ  
び水とから本質的になり、粘度5センチポイズ  
以下、表面張力40～50 dyn/cm、溶存空気  
量0.013 ml/ml以下であることを特徴とする  
特許請求の範囲第1項記載のインクジェット記

録用インキ。

- (4) 酸素吸収剤は亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリ  
ウム、亜硫酸アンモニウム、亜硫酸水素ナトリ  
ウム、亜硫酸水素カリウム、亜硫酸水素アンモ  
ニウム等の亜硫酸塩であることを特徴とする特  
許請求の範囲第1項記載のインクジェット記録用  
インキ。

## 3. 発明の詳細な説明

本発明は、電気信号にตอบสนองしてインキ液滴を吐出して記録媒体上に付着させ記録を行うインキジェット記録装置に使用するための、改良されたインキジェット記録用インキに関する。

まず、本発明のインキが使用される公知のインクジェット記録装置の一例を図面により簡単に説明する。第1図において1は記録ヘッドで、ピエゾ素子2、振動板8、インキ室10を有している。インキ室10内にはインキ容器7に保持されたインキ8がインキ供給管6を通じて供給され、室を満たしている。4はノズル、5はインキ液滴、9は記録媒体である。ピエゾ素子2と振動板8の間に電気信号11が印加されると、ピエゾ素子2は印加された電気信号にตอบสนองした振動を生じて振動板8を介してインキ室10内のインキ8に圧力上昇を生じさせる。この圧力上昇によりインキ8はノズル4からインキ液滴5として吐出され、記録媒体9の表面に付着して電気信号に対応した画像を形成する。

以上の理由により、上記のような記録条件下においても高速かつ安定なインキ液滴の吐出を可能とするためには、インクジェット記録用インキに常温付近において次の性能が要求される。

- (1) 粘 度 5センチポイズ以下
- (2) 表面張力 40~50 dyn/cm
- (3) 溶存空気量 約0.013 ml/ml以下

本発明者らはすでに上記3条件を満足するインクジェット記録用インキの1つのタイプとして水、多価アルコールおよび水溶性染料からなり、これにさらに酸素吸収剤を加えたことを特徴とする記録用インキを出願中(特許出願番号昭50-145583号)であるが、本発明も上記3条件を満足するインクジェット記録用インキを提供することを目的とする。

上記諸性能のうち、粘度、表面張力については特開昭47-12104号、特開昭47-12105号、特開昭49-97620号、特開昭50-102407号公報に記載されたインキ組成物により、容易に上記の値を実現することができる。

このインクジェット記録装置において、例えばA4版サイズ、解像度6本/mmの画像を2分間で記録するためには、記録ヘッド1が10 KHz以下の画信号に対応した電気信号にตอบสนองして安全なインキ液滴5の吐出を行なう必要がある。このためには、インキ8がピエゾ素子2の振動による圧力上昇の繰り返しを忠実に伝達しなければならない。インキが高粘度の場合はインキ室壁面やノズル部における抵抗が増大して圧力損失が生じ圧力伝達の忠実さが失われる。インキの表面張力の吐出に対する影響は微少であるが、もちろん過大であつてはならず、一方あまり低い場合は記録媒体たとえば記録紙上でにじみを生じる。更にインキ中の溶存空気量が大なる場合は、圧力上昇の繰り返し周波数が高くなるほどインキが圧縮性流体としての特性を示すようになり、圧力上昇の伝達に遅延が生じる。以上のようにインキの粘度が高い場合あるいは溶存空気量が大なる場合にはインキは圧力上昇を忠実に伝達できなくなるため、電気信号にตอบสนองした記録が困難となる。

すなわち、インキの基本組成が水、水溶性染料、及び湿潤剤からなる、また、これに必要に応じて染料の可溶化剤、水溶性有機溶剤、界面活性剤、防腐防カビ剤等を加えたものからなるインキを使用すれば粘度5センチポイズ以下、表面張力40~50 dyn/cmに調整できる。しかしながら、溶存空気量の調節は未だおこなわれていなかった。

尚、上記公知諸発明の例に於て湿潤剤として多価アルコール及び多価アルコールのアルキルエーテル誘導体、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール及びプロピレングリコール、エチレングリコールの各低級アルキルエーテル及びグリセロール、ヒドロキシアルキルホルムアミド、N・ビニル-2-ピコリドンオリゴマーなどが用いられていた。

更に水に対する空気の溶解度は20℃、1気圧において0.0183 ml/mlで、その内訳は酸素0.0064 ml/ml、窒素0.0119 ml/mlであること、ならびに水、水溶性染料および前記湿潤剤からなり、前記粘度および表面張力を満足す

る水系インキに対する空気の溶解度も、前記水に対する溶解度とほぼ同等であることが知られている。

本発明者等は第1図の記録ヘッドを用いてインクジェット記録を行なう時、インキ中の溶存空気量が0.013 ml/mlを越えると記録ヘッドの応答性が悪化すること、ならびに該記録ヘッドの駆動電圧が250 V p p以上になるとノズルからヘッド内部に気泡を吸い込みやすくなりインキ粒吐出が不安定になることを知見した。

第3図のグラフはインキ中の溶存空気量に対するインキ粒吐出の最低駆動電圧(閾値電圧)の変化を示したものである。同図に示すようにインキ中の溶存空気量が多くなると駆動電圧を上げないとインキ粒が吐出しない。更に同図に示すようにインキ中の溶存空気量が0.013 ml/mlを越えるとインキ粒吐出の閾値電圧が250 V p p以上になり安定した記録を行なえなくなるのである。

更に第1図のインクジェット記録装置を用い、粘度および表面張力の条件を満足させさらに煮沸

等の脱気処理により溶存空気を除去したインキを使用した場合に於て、インキ中の溶存空気量は第2図のグラフに示されるように時間の経過とともに増加し、約1時間後に0.013 ml/mlに達し、記録特性が著しく悪化することが認められた。

そこでこのような欠点を改善するために、第4図に示すようなインキ容器を本出願人の一部が提案している。

第4図に於て、インキ8はプラスチックフィルム9の袋12によつて空気と遮断されている。プラスチックフィルムとしては、気体透過係数の小さい塩化ビニリデン・塩化ビニル共重合体、塩化ビニリデン・アクリロニトリル共重合体、ポリ塩化ビニリデンコートナイロン、ポリ塩化ビニリデンコートポリエステルなどの使用が適している。

前記に於て一例として気体透過係数の小さい塩化ビニリデン・塩化ビニル共重合体(KREHALON<sup>®</sup>、クレハプラスチック Co., Ltd. 製)の厚さ40 μmのものを用いた場合、溶存空気は約0.002 ml/ml/日の割合で増加し、インキの寿命は約1

週間に延ばすことができた。しかし現実の問題として気体の透過を完全に遮断するプラスチックフィルムは得られておらず、しかもこの程度のインキ寿命の改善では、製品として実用的な段階に至つたとはいえなかつた。

本発明者等は前記の数値から、インキに許容される溶存空気量の限界値は、溶存空気のうちの窒素が占める溶解度とほぼ等しいこと、インキ中の溶存酸素を積極的に除去することにより、溶存空気の影響は実質上除くことが可能となること、そのためには、プラスチックフィルムを透過してインキ中に溶解して来る酸素を常に除去してやればよいことを知見し、本発明に到達した。

ところで溶存酸素の一般的な除去方法としては、大別すると物理的方法と化学的方法がある。

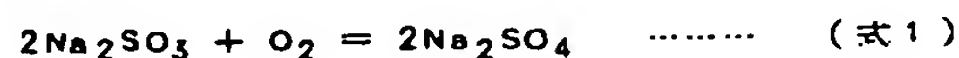
前者の物理的方法としては煮沸または減圧による方法があるが、永続的な処理は困難である。

そこで本発明者等は化学的手段に鋭意研究を進め酸素吸収剤を用いる本発明に至つた。すなわち、本発明はインキ中に溶存する酸素と化学的に反応

してこれを固定することのできる物質を利用する点に特徴を有する。

このような目的にかなう物質としては、鉄屑等の金属、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸アンモニウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸水素カリウム、亜硫酸水素アンモニウム等の亜硫酸塩、ピロガロール等の多価フェノール、亜三チオン酸ナトリウムピドラジンその他の還元剤として使用されている種々のものがあるが、本発明に利用するには、インキに易溶であること、インキの色調を変化させないこと、窒素ガス等を発生しないこと、沈殿を生じないこと等の条件を満足させる必要がある。こうした観点からは、亜硫酸ナトリウム、亜硫酸カリウム、亜硫酸アンモニウム、亜硫酸水素ナトリウム、亜硫酸水素カリウム、亜硫酸水素アンモニウム等の亜硫酸塩が酸素吸収剤として最適である。

一例として示せば、亜硫酸ナトリウムの酸素吸収反応は、



で示される。

第4図において前記したような塩化ビニリデン、塩化ビニル共重合体フィルムの容器を使用し、これに水、上記湿潤剤、水溶性染料および亜硫酸ナトリウムからなるインキを充填した場合、該フィルムを透過する空気量は $0.002\text{ ml/ml/日}$ であり、そのうち透過は $0.0007\text{ ml/ml/日}$ であるから、この透過酸素を吸収するために消費されるインキ中の亜硫酸ナトリウムの量は $7.9 \times 10^{-6}\text{ g/ml/日}$ である。インキ中の溶存酸素濃度を $0.0007\text{ ml/ml}$ にするため必要な亜硫酸ナトリウムは約0.5重量%である。ただしインキの組成によつて0.5重量%以上にする必要がある。過剰の亜硫酸ナトリウムを含有するインキ中の溶存酸素量は微量で、インキ製造時に含有させた亜硫酸ナトリウムが全部消費されるまでの期間、インキは使用可能である。例えば亜硫酸ナトリウム1重量%を含有するインキの寿命は約630日となる。

前記に於て亜硫酸ナトリウムの含有量が約10

ル基の炭素原子が1から4までの範囲のものである。

さらに他の好ましい湿潤剤としては、特開昭50-102407号明細書に記載の方法等によつて合成されたN・ビニル・2・ピロリドンオリゴマーで常温で液状のものである。

上記の湿潤剤は単独又は混合して使用することが可能である。

本発明に於ては、さらに上記湿潤剤と多価アルコールとを混合して使用することが可能である。

本発明のインキに使用する水溶性染料としては、一般的にいえば酸素吸収剤の添加により色調の変化や沈殿の生成などのないものならば、どのような染料でも使用可能である。具体的には、例えば  
C.I.Direct Blue 236、 C.I.Direct Blue 203、  
C.I.Direct Blue 202、 C.I.Direct Blue 15、  
C.I.Acid Blue 7、 C.I.Acid Blue 9、  
C.I.Acid Yellow 1、 C.I.Direct Red 227、  
C.I.Direct Red 225、 C.I.Acid Red 87、  
C.I.Acid Red 92、 C.I.Acid Red 52、

重量%以上になると、インキ乾燥によるノズル詰りを起しやすい。

本発明に使用される湿潤剤としては、1つのグループとして、多価アルコールのアルキルエーテル類及びその酢酸エステル類がある。このような類の中で好ましいものはエチレングリコール・モノ・メチルエーテル、エチレングリコール・モノ・エチルエーテル、エチレングリコール・モノ・プロピルエーテル、ジエチレングリコール・ジエチルエーテル、ジエチレングリコール・モノプロピルエーテル、エトキシグリコール、モノプロピレングリコール・メチルエーテル、ジプロピレングリコール・メチルエーテル、トリプロピレングリコール・メチルエーテル、エチレングリコール・モノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコール・モノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコール・モノエチルエーテルアセテート、等がある。

また湿潤剤の他のグループとして、ヒドロキシアルキルホルムアミドがあり、好ましくはアルキ

C.I. Direct Black 51、 Direct Deep Black  
(三菱化成株)

Chlorazol Viscose Black B 450 (英国ICI社)

Nigrosine G 140 (英国ICI社)

Benzo Nerol VSF (西独、BAYER社)

Alcohol Mazenta (シラド化学株)

等を挙げることができ、これらは単独でまたは二種以上の混合物として使用される。

必要に応じて使用される水に可溶な溶剤としては、ジオキササンアセトン、ジアセトンアルコール、炭素数1~3のアルキルアルコール、ter-ブチルアルコール、ピリジン、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホオキサイド、N・メチル・2・ピロリドン等がある。

必要があれば、さらに表面張力調整剤として、カチオン性界面活性剤(例えばアルキル硫酸エステルナトリウム等)、アニオン性界面活性剤(例えばアルキルピリジウム硫酸塩等)、非イオン性界面活性剤(例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル等)、あるいは両イオン性界面活性剤が



使用できる。

必要があれば、さらに粘度調整剤としてヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシ・メチル・セルロース、ヒドロキシ・エチル・セルロース等繊維素誘導体、ポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、アクリル樹脂、スチレンアクリル共重合体、スチレンマレイン酸共重合体等の水溶性樹脂が使用できる。

前記の(式1)の反応を促進するための触媒として、微量の $\text{Cu}^{2+}$ イオンの存在が有効である。

本発明のインキは前記潤滑剤(脂肪族多価アルコールのアルキルエーテル類又はそのモノ酢酸エステル類、ヒドロキシアルキルホルムアミド、N・ビニル・2・ピロリドンオリゴマーの中から選ばれる1種あるいは2種以上の混合系からなる潤滑剤)40~5重量%、水溶性染料10~0.1重量%、吸着剤10~0.5重量%および残量の水から本質的になる組成物を有することが好ましい。

必要に応じて水の50重量%までを水可溶性性

の有機溶剤でおきかえることが可能であり、さらにまた、必要により少量の界面活性剤、防菌剤、粘度調整剤等を含む。

以上述べたように、本発明により粘度1~5センチポイズ、表面張力40~50 dyn/cm、溶存酸素量が常に微量に保たれたインキが提供され、これによつてインクジェット記録装置におけるインキ液滴の高速かつ安定な吐出が可能となり、インクジェット記録の適用範囲が一層拡大される。

本発明を実施例により具体的に説明する。

#### 実施例 1

ジエチレングリコールモノエチルエーテル	10.0	重量%
染料 C.I. Direct Blue 236	3.0	
亜硫酸ナトリウム	1.0	
水	86.0	

上記組成物に対し、表面張力調整剤としてポリオキシエチレンアルキルエーテル系活性剤を、また防腐防カビ剤としてアヒドロ酢酸ナトリウムを、それぞれ2000 ppm以下の濃度で加えたものを

第4図に示すインキ容器に入れて使用したところ、閾値電圧が100~150 Vppであり、18ヶ月保存後においても、溶存酸素量は0.0007 ml/ml以下であり、閾値電圧250 Vpp以下であり、当初と同じ噴射効果(吐出性質)が確認され、また沈澱の生成や変色も認められなかった。

#### 実施例 2

エチレングリコールモノブチルエーテル	30.0	重量%
染料: C.I. Direct Red 225	2.0	
亜硫酸カリウム	2.0	
水	64.0	
アセトン	2.0	

上記組成物に対し実施例1と同様に、表面張力調整剤、防腐防カビ剤を加えたものを実施例1と同様の方法で18ヶ月保存後噴射試験、性状測定した結果、実施例1と同様の効果のあることが認められた。

#### 実施例 3

エトキシグリコール	10.0	
ジエチレングリコールメチルエーテル	5.0	
染料: C.I. Acid Blue 9	3.0	
亜硫酸アンモニウム	2.5	
N・メチル・2・ピロリドン	3.0	
水	76.5	

上記組成物に対し実施例1と同様に表面張力調整剤、防腐防カビ剤を加えたものを実施例1と同様の方法で18ヶ月保存後、噴射試験、性状測定の結果、実施例1と同様の効果のあることが認められた。

#### 実施例 4

エチレングリコールモノエチルエーテル	15.0	重量%
ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート	5.0	
染料: C.I. Acid Red 92	5.0	
亜硫酸カリウム	1.0	
水	74.0	

## 実施例 5

	重量%
エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート	10.0
プロピレングリコール	25.0
染料 : C.I. Direct Blue 15	1.0
亜硫酸アンモニウム	3.0
水	61.1

## 実施例 6

トリプロピレングリコールメチルエーテル	15.0
染料 : C.I. Direct Blue 15	2.0
亜硫酸カリウム	7.0
水	76.0

## 実施例 7

ジエチレングリコールモノブチルエーテル	20.0
染料 : C.I. Acid Red 92	2.0
亜硫酸ナトリウム	1.0
水	77.0

## 実施例 10

エチレングリコールモノブチルエーテル	13
グリセリン	5
ヒドロキシプロピルセルロース	1.0
(HPC-SL : 日本ソーダ社製)	
C.I. Direct Red 225	1.5
水	76.5
亜硫酸水素アンモニウム	3.0

上記実施例 4 から実施例 10 の組成物に対し実施例 1 と同様に表面張力調整剤、防腐防カビ剤を加えたものを、実施例 1 と同様の方法で 18 ヶ月保存後、噴射試験、性状測定の結果、実施例 1 と同様の効果のあることが認められた。

## 4. 図面の簡単な説明

第 1 図は、インクジェット記録装置の概略図である。

第 2 図は、インクを脱気処理後開放容器内に放置した時の、容存空気量の時間に対する変化の一例を示すグラフである。

## 実施例 8

N・ビニル・2・ピロリドンオリゴマー	5.0
(平均分子量 300)	
染料 : C.I. Direct Blue 202	2.0
亜硫酸ナトリウム	1.0
水	91.0
エチレングリコール	1.0

## 実施例 9

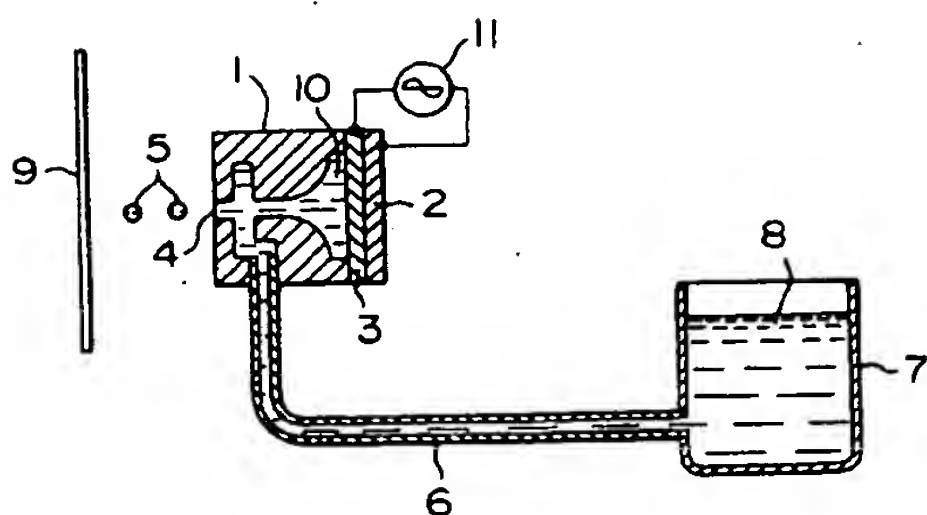
β-ヒドロキシエチルホルムアミド	10.0
染料 : C.I. Direct Blue 15	2.5
亜硫酸カリウム	1.0
水	86.5

第 3 図はインク中の容存空気量と記録ヘッドの駆動電圧との関係の一例を示すグラフである。

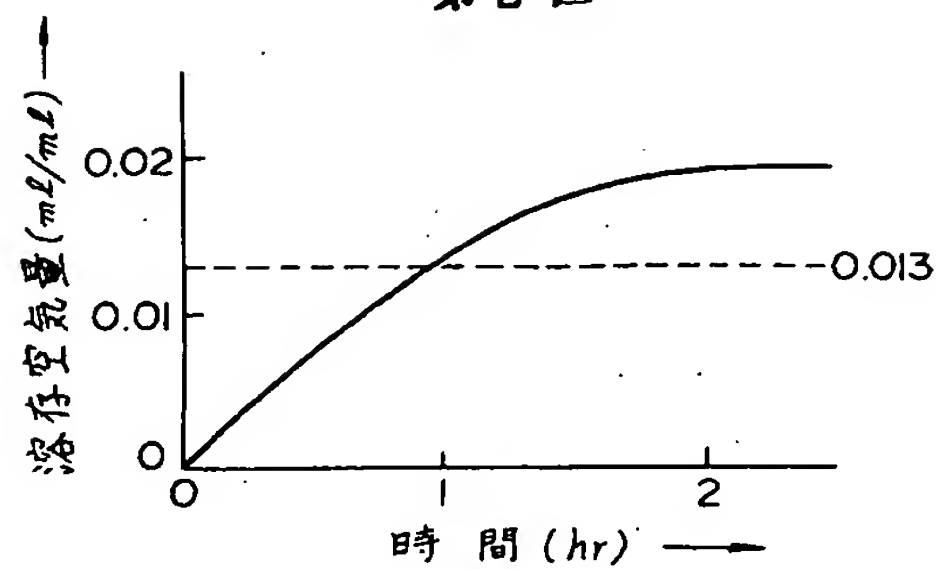
第 4 図は、改良されたインク容器の断面図である。

1 … 記録ヘッド、2 … ピエゾ素子、3 … 振動板、4 … ノズル、5 … インク液滴、6 … インク供給管、7 … インク容器、7A … インク容器筒体、8 … インク、9 … 記録媒体、10 … インク室、11 … 電気信号、12 … プラスチックフィルムの後、13 … 通気孔。

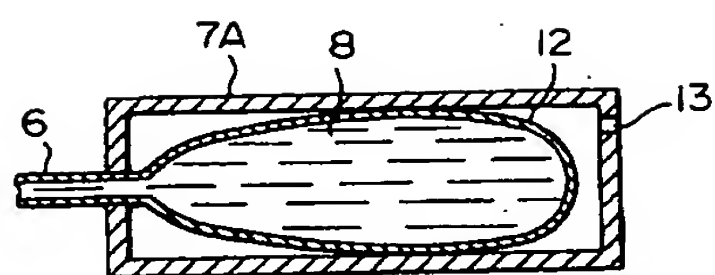
第1図



第2図



第4図



第3図

